Untersuchungen von chemischen Elementarreaktionen in der Gasphase mit der Elektronen-Spin-Resonanz

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Karlheinz Hoyermann

aus Tarmstedt

Kreis Bremervörde

Göttingen 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0031

Untersuchungen von chemischen Elementarreaktionen in der Gasphase mit der Elektronen-Spin-Resonanz

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Karlheinz Hoyermann

aus Tarmstedt

Kreis Bremervörde

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. Dres. h.c. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. R. Hilsch

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1968

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. W. Jost und Herrn Prof. Dr. H.Gg. Wagner, danke ich sehr für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.

Herr Dipl. Phys. H. Eberius und Herr Dipl. Phys. J. Wolfrum haben in kameradschaftlicher Weise bei den Messungen geholfen. Ihnen und den Herren der Werkstatt unter Herrn Knorr spreche ich meinen Dank aus für die stets gewährte Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 1

2. Paramagnetische Resonanz (ESR) 3
   1. Prinzip
   2. ESR-Blockschaltbild
   3. Funktionsweise
      1. Mikrowellenleistung und Detektorspannung
      2. Modulationsamplitude
   4. Sättigung und Relaxationszeiten
   5. Bestimmung von Absolutkonzentrationen

3. Apparatur 15
   1. Reaktionsgefäße
      1. Brenner
      2. Strömungssysteme
   2. Absaugsonde

4. Messungen zur Methode 20
   1. Sättigung
   2. Modulationsamplitude
   3. Eichfaktoren
      1. Wasserstoffatome
      2. Deuteriumatome
      3. Sauerstoffatome

5. Untersuchungen von Elementarreaktionen 33
   1. Niederdruckflammen
      1. Reaktion $H + O_2 \longrightarrow OH + O$
      2. Reaktion $H + CO_2 \longrightarrow CO + OH$
      3. C_2H_2/O_2-Flamme
   2. Atom-Molekül-Reaktionen
      1. Reaktion $O + H_2 \longrightarrow OH + H$
      2. Reaktion $O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2$

6. Zusammenfassung 55

1. EINLEITUNG

Für das Verständnis von Verbrennungsvorgängen, von Reaktionen in der Atmosphäre und für Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeiten aus Modellvorstellungen ist es nötig, die absolute Geschwindigkeitskonstante von Elementarreaktionen genau zu messen. Die Reaktionen sind in den meisten Fällen Radikal- oder Atomreaktionen, so daß nicht nur die Konzentrationen der stabilen Reaktanten und Produkte sondern auch die Radikalkonzentrationen bestimmt werden müssen. Während Konzentrationen von stabilen Teilchen mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie genau zu ermitteln sind, ist dies für Atome und Radikale sehr viel schwieriger. Bisher wurden eine Reihe von Methoden, wie katalytische Proben, Diffusionsspaltrohr, chemische Austausch- und Titrationsreaktionen und photometrische Anordnungen verwendet. Ihre Möglichkeiten sind jedoch sehr beschränkt. Weite Anwendung findet das Massenspektrometer mit Molekularstrahleinlaß. Die Ionisierung der Radikale muß bei kleinen Elektronenenergien vorgenommen werden, wodurch aber die Genauigkeit und Empfindlichkeit beträchtlich herabgesetzt werden. Außerdem treten bei leichten Komponenten, wie z.B. H-Atomen, Entmischung durch den Molekularstrahleinlaß auf.

In neuerer Zeit ist zu dieser Nachweismethode für Atome und Radikale eine andere Möglichkeit hinzugekommen: die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR). Hier wird eine charakteristische Eigenschaft der Atome und Radikale benutzt: ihr magnetisches Moment. Diese Methode ist sehr empfindlich, erlaubt eine eindeutige Identifizierung ohne störende Interferenz von anderen Atomen und hat weite Anwendungsmöglichkeiten. Während mit der ESR bisher viele Untersuchungen von Radikalen in der festen und flüssigen Phase vorgenommen wurden, ist sie auf Reaktionen

in der Gasphase kaum angewandt worden. Das hat verschiedene Gründe. Erstens müssen die Radikale in den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in der Reaktion entstehen, in den Hohlraumresonator zwischen die Pole des Magneten gebracht werden. Zweitens ist die Teilchenzahl aufgrund der geringen Dichte sehr klein, so daß extreme Forderungen an die Nachweisempfindlichkeit gestellt werden müssen. Drittens muß der Zusammenhang zwischen ESR-Signal und Teilchenzahl für den Einzelfall experimentell neu bestimmt werden. Durch geeignete Wahl der Bedingungen konnten H- und O-Atome gleichzeitig und sehr empfindlich bestimmt werden, so daß Reaktionsabläufe geklärt und die Geschwindigkeit von Atom-Molekül-Reaktionen mit sehr großer Genauigkeit gemessen werden konnten.

2. PARAMAGNETISCHE RESONANZ

Wie bei anderen spektroskopischen Messungen auch, wird in der ESR-Spektroskopie aus der Absorption der elektromagnetischen Strahlung die Teilchenzahl bestimmt. In der ESR-Spektroskopie werden die Energieniveaus durch Anlegen eines Magnetfeldes erzeugt (Zeeman-Aufspaltung). Bei üblichen Magnetfeldern (bis 10 kGauß) entspricht die Energiedifferenz der Niveaus einer Wellenlänge von ca. 3 cm. Aufgrund der kleinen Besetzungsunterschiede der Niveaus wird nur sehr wenig Energie absorbiert. Entscheidend für den Aufbau eines ESR-Spektrometers (Abschnitt 2) ist deshalb der Nachweis dieser kleinen Absorption. Durch eine Brückenschaltung für Mikrowellen (Abschnitt 3) wird eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 10^5 gegenüber einer direkten Messung erreicht. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit erhält man durch Modulation des Magnetfeldes.

2.1. Prinzip

Bringt man ein paramagnetisches Teilchen (mit der Quantenzahl J) in ein starkes Magnetfeld H_o, so spalten die entarteten Zustände in 2 J + 1 Niveaus auf, wobei für die Energiedifferenz $\Delta E = g\beta H_o$ [1] gilt. (g = Lande-Faktor, ß = Bohrsches Magneton). Für eine Anzahl von Spins N_o ($S = \frac{1}{2}$) bewirkt diese Energiedifferenz ΔE (bei Gültigkeit der Boltzmannstatistik (ausführliche Diskussion bei PAKE [1]) mit $\Delta E \ll kT$ für die Zustände 1 und 2 einen Besetzungsunterschied $\Delta N = (n_1 - n_2) = \frac{No}{2} \frac{g\beta H}{kT}$ [2]. Durch elektromagnetische Strahlung können dann Übergänge von 1 $\longrightarrow$ 2 induziert werden ($h\nu = g\beta H$).

Wirkt ein oszillierendes Magnetfeld der Größe $H_1 \cdot \sin \omega t$ auf die Probe (Volumen V) im Magneten ein, so wird eine Magnetisierung aus der Phase von $-\chi'' \cdot H_1 \cdot \cos \omega t$ erzeugt. Die Energie, die vom H_1-Feld absorbiert wird, ist $H \cdot dM/dt$ (M = Magnetisierung) und damit die gesamte absorbierte Energie

$$P_A = \frac{\omega_o}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_o} dt\, H \frac{dM}{dt} = \frac{1}{2} \omega_o \chi'' H_1^2 \qquad (2)$$

Da χ'' (und damit P_A) proportional zur Anzahl N_o ist, kann aus der von der Probe aufgenommenen Energie die Anzahl der Spins N_o bestimmt werden.

Im nächsten Abschnitt wird die Funktionsweise eines ESR-Spektrometers am Blockschaltbild erläutert.

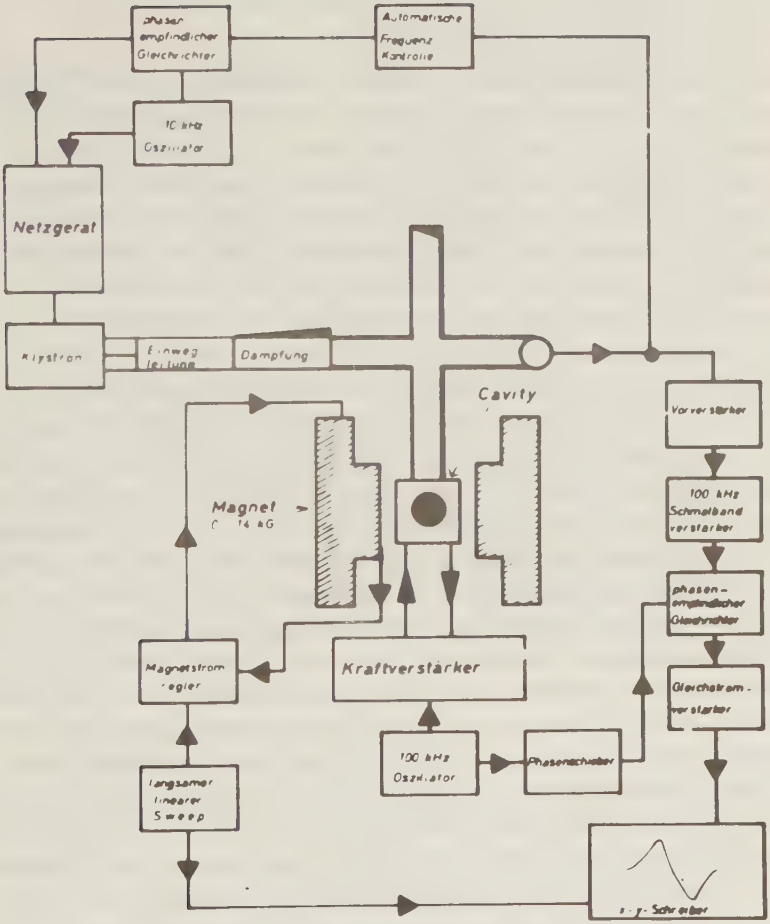


Abb. 1: Blockdiagramm der ESR

2.2. ESR-Blockschaltbild

In Abb. 1 ist das Prinzipschaltbild des ESR-Spektrometers (VARIAN 4500-10A) gezeigt.

Die Probe befindet sich in einem Hohlraumresonator (TE_{102}) zwischen den Polen eines Magneten, dessen Feldstärke zwischen 0 – 14 kG variiert werden kann. Die im Klystron erzeugten Mikrowellen (X-Band) gelangen über eine Einweggleitung, ein Dämpfungsglied und eine Mikrowellenbrücke so in den Hohlraumresonator, daß UHF-Magnetfeld und statisches Magnetfeld senkrecht aufeinander stehen. Der Abschluß D wird so gewählt, daß der Arbeitspunkt des UHF-Detektors (Halbleiterdiode) im linearen Teil der Kennlinie liegt. Durch Variation des Magnetfeldes, die durch das sweep-Feld vorgegeben wird, kann die Resonanzbedingung (1) erfüllt werden. Dann tritt Energieabsorption in der Probe ein, die eine Änderung der Dämpfung des Resonators zur Folge hat. Die Aufnahme eines ESR-Signals ist damit die Registrierung einer Änderung der Dämpfung in Abhängigkeit vom statischen Magnetfeld H_o. Dieses Gleichstromsignal der Absorption wird zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit mit 100 kHz im Hohlraumresonator moduliert (Modulationsamplitude H_m=0-80 Gauß). Durch differentielle Abtastung enthält die 100 kHz-Komponente die gesamte Information über das ESR-Signal. Sie gelangt über einen Vorverstärker zur phasenempfindlichen Gleichrichtung (lock-in-Verstärker), die über denselben 100 kHz-Oszillator gesteuert wird. Auf dem x-y-Schreiber erscheint das abgetastete ESR-Absorptions-Signal in Abhängigkeit vom langsam variierenden Feld H_o. (Messung und Stabilisierung des H_o-Feldes erfolgen mit einer Hallsonde).

Der Reflektionsfaktor des Resonators ist stark abhängig von der Frequenz. Deshalb wird mit einer automatischen Frequenzkontrolle (AFC), die bei 10 kHz arbeitet, die Reflektorspannung des Klystrons so geregelt, daß UHF-Frequenz und Absorptionsfrequenz des Resonators stets übereinstimmen.

Im nächsten Abschnitt 2.3 wird die Funktion der Mikrowellenbrücke und der Modulation behandelt.

2.3. Funktionsweise

2.3.1. Mikrowellenenergie und Detektorspannung

Für die Messung der absorbierten Energie P_A bzw. χ'' muß der Zusammenhang zwischen eingestrahlter Mikrowellenenergie P ($\propto h_1^2$) und der Änderung der Dämpfung des Resonators Δd hergestellt werden[3].
Bezeichnet man mit Q_0 die unbelastete Güte des Resonators, P_{res} die im Resonator in Wärme umgesetzte Leistung, V_{res} das Resonatorvolumen und ω_0 die Resonatorkreisfrequenz, so gilt

$$d_0 = \frac{1}{Q_0} = \frac{1}{\omega_0} \frac{P_{res}}{\frac{1}{2}\int_{V_{res}} H_1^2 \, dV} \qquad (3)$$

Das effektive Resonatorvolumen V_{eff} erhält man aus

$$V_{eff} = \int_{V_{res}} H_1^2 \, dV \Big/ H_1^2$$

Tritt Resonanz ein ($\omega = \omega_0$), so ist außer der im Resonator verbrauchten Leistung P_{res} die von der Probe aufgenommene Leistung P_A (Formel (2)) in der Dämpfung d zu berücksichtigen

$$d = P_{res} + \frac{1}{2}\omega_0 \chi'' H_1^2 \Big/ \frac{\omega_0}{2} \int_{V_{res}} H_1^2 \, dV$$

$$d = d_0 + \frac{\chi''}{V_{eff}}$$

$$\Delta d = \frac{\chi''}{V_{eff}} \qquad (4)$$

Wie in 2.2. bereits erwähnt, ist die Änderung der Dämpfung Δd proportional zur Teilchenzahl.

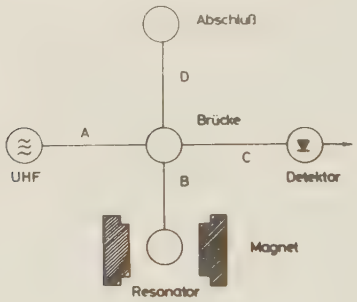


Abb. 2: Zur Messung der Energieabsorption mit der Mikrowellenbrücke

Für die in Abb. 1 und Abb. 2 vergrößert wiedergegebene Mikrowellenanordnung kann Δd berechnet werden. Die aus dem Klystron (A) kommende Welle wird **gleichmäßig** auf die Arme B und D verteilt. In Arm D wird sie vollkommen absorbiert. Am Detektor kommt die Hälfte der von B reflektierten Leistung an. Die Leistung am Detektor P_D ist

$$P_D = \frac{1}{4} P |\Gamma_{res}|^2$$

Der Reflexionsfaktor des Resonators Γ_{res} ist gegeben durch

$$\Gamma_{res} = 1 - \beta + iQ_0 \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \Big/ 1 + \beta + iQ_0 \frac{\Delta\omega}{\omega_0}$$

($\Delta\omega = \omega - \omega_0$, $\beta = d / d_1$, d_1 = Dämpfung durch Ankoppelung des Hohlleiters). Da die Diode im linearen Teil der Kennlinie arbeitet, (Detektorspannung = U_D)

$$U_D \propto P^{1/2} \qquad U_D = A \cdot H_1$$

gilt für den Resonanzfall $\omega = \omega_0$

$$U_D = \frac{1}{2} A \cdot H_1 \cdot \frac{d - d_1}{d + d_1}$$

Die durch die Änderung der Dämpfung im Resonator hervorgerufene Spannungsänderung am Detektor ist dann

$$\Delta U_D = \left(\frac{\partial U_D}{\partial d}\right) \Delta d$$

Für optimale Anpassung und unter Einsetzen von (4) gilt dann

$$\Delta U_D = - \frac{\chi''}{4 d V_{eff}} \cdot A \cdot H_1$$

2.3.2. Modulationsamplitude

Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wird dem H_o-Feld ein 100 kHz-Modulationsfeld überlagert[2].

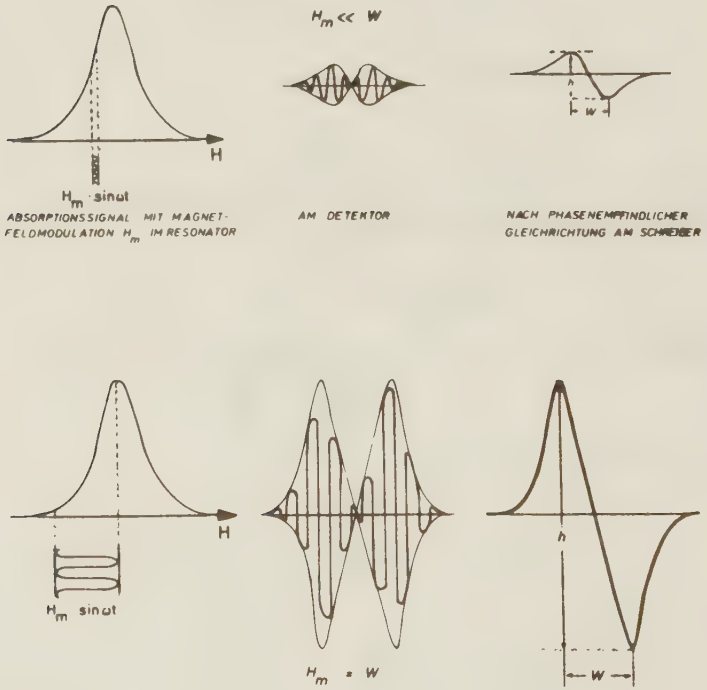


Abb. 3 und 4: Magnetfeldmodulation
für $H_m \ll W$ und $H_m \sim W$

Dadurch ist in der 100 kHz-Komponente, die schmalbandig verstärkt werden kann, die Information über die ESR-Absorption enthalten. Das ist für verschiedene Modulationsamplituden H_m in Abb. 3 und 4 veranschaulicht. Bei $H_m < 0{,}5\ w$ (w = Wendepunktabstand der Absorptionskurve) erfolgt eine differentiale Abtastung. Durch größere H_m-Werte ($\sim w$) kann das Signal am UHF-Detektor erheblich gesteigert werden, wenngleich daraus eine Verbreiterung der Linie resultiert.

Bestimmend für Konzentrationsmessungen ist χ'', oder, da Verbreiterung der Linie durch Modulation und Stoß vorliegt,

$$I = \int_0^\infty \chi'' \, dH$$

In 1. Näherung wird nach Abb. 3,4 die Ableitung $d\chi''/dH$ registriert. Durch zweifache Integration von $d\chi''/dH$ gewinnt man I.

Nach KRONGELB und STRANDBERG[4] kann dieses Vorgehen ersetzt werden durch eine einfache Integration, denn durch partielle Integration (unter Beachtung von $\chi'' = 0$ für $H_o = 0{,}00$ und $\int_0^\infty dx' = 0$

folgt

$$I = -\int_0^\infty (H - H_o) \frac{d\chi''}{dH} \, dH$$

I bezeichnet man als das 1. Moment des Signals. Auch für übermodulierte Linien gilt dann nach HALBACH[5]

$$\int_0^\infty \chi'' \, dH \propto \frac{1}{H_m} \cdot I$$

Eine ausführliche Diskussion über die Verwendung der Modulation in der magnetischen Resonanz findet man bei ABRAGAM[6], HAWORTH und RICHARDS[7].

2.4. Sättigung und Relaxationszeiten

In 2.1. wurde für die ESR-Spektroskopie ein Besetzungsunterschied der Niveaus angenommen. Dieser unterschiedliche Besetzungsgrad bei wiederholter Anregung wird bestimmt durch die Relaxationsmechanismen.

Nach BLOCH[8] betrachtet man zunächst die Spin-Gitter-Relaxation, die den Verlust der Überschußenergie an das "Gitter" (andere Freiheitsgrade) als Ganzes beschreibt und deren Zeit T_1 ein Maß dafür ist, wie schnell das thermische Gleichgewicht wieder erreicht wird. -

Die Spin-Spin-Relaxation (T_2) beruht auf dem Vorhandensein benachbarter Spins: die einzelnen μ_i befinden sich im lokalen Dipolfeld der andern μ_j und fügen dem H_0-Feld ein zusätzliches Feld hinzu. Es kommt zu einer Linienverbreiterung. Die Linienform ist gegeben durch

$$g(\omega-\omega_0) = \frac{T_2/\pi}{1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2} \qquad (5)$$

Die BLOCH-Gleichungen[8] ergeben für χ'' den Ausdruck

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{1}{1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2+\gamma H_1^2 T_1 T_2} \qquad (6)$$

Daraus bestimmt man T_1 und T_2.

Nach 2.3.1.ist das Signal am Detektor $U_D \propto \chi'' H_1$ und auf dem Schreiber

$$\Delta U_D \propto \frac{d(\chi'' H_1)}{dH}$$

Setzt man (5) ein, und bestimmt durch Differentiation den Wendepunktsabstand $w = \Delta H$ (in Gauß), so folgt

$$T_2 = \frac{1}{1{,}52 \cdot 10^7 \cdot \Delta H} \quad ; \ \Delta H \text{ in Gauß} \qquad (7)$$

Aus der Messung des Wendepunktabstandes der Absorptionslinie erhält man damit die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2.

T_1 gewinnt man auf folgende Weise: das auf dem Schreiber erscheinende Signal $\frac{d(\chi''H_1^2)}{dH}$ wird in Abhängigkeit von eingestrahlten Mikrowellenenergien registriert. Für ein H_1 nimmt das Signal ein Maximum an (siehe Formel (6)). Aus

$$\frac{d}{dH_1}\left(\frac{d(\chi''H_1)}{dH}\right)_{max} = 0$$

folgt

$$T_1 = \frac{1}{2\,T_2\,\gamma^2 H_1^2}_{max} \qquad (8)$$

Die Erscheinung, daß von diesem $H_{1\,max}$ ab das registrierte Signal ΔU_D mit anwachsendem H_1 kleiner wird, bezeichnet man als Sättigung. Aus Formel (6) geht hervor, daß diese Sättigung empfindlich von den Relaxationszeiten T_1 und T_2 abhängt. Durch Zusatz von paramagnetischen Substanzen können die Relaxationszeiten verkleinert werden. Dann tritt die Sättigung erst bei größeren Mikrowellenenergien ein. Das führt zu einer größeren Nachweisempfindlichkeit.

2.5. Bestimmung von Absolutkonzentrationen

Der Zusammenhang zwischen χ'' für einen Übergang von $i \longrightarrow j$ und der Anzahl der absorbierenden Spins N_0 ist gegeben durch[9)]

$$\int_0^\infty \chi_{ij}''\,dH = \frac{N_0\,\hbar}{kT\,g\beta} \cdot \frac{\exp(-E/kT)}{Z} \left|(\mu_r)_{ij}\right|^2$$

Dabei ist E_i die Energie des unteren Zustandes, $(\mu_r)_{ij}$ das Übergangsmatrixelement in Richtung des einfallenden UHF-Feldes und Z die Zustandsumme.

Die rechte Seite der Gleichung kann bis auf N_o explizit ausgerechnet werden. Die Absolutbestimmung von $\int \chi'' dH$ ist jedoch nur zu 40 % genau[3], da die Eigenschaften der nachgeschalteten Verstärker mit einfachen Mitteln nicht genauer zu bestimmen sind. Deshalb führt man Relativmessungen, bezogen auf einen Standard, aus. Als Standard eignet sich für magnetische Dipolübergänge O_2 und für elektrische Dipolübergänge NO.

Dann wird die Anzahl der Atome N_{at}, bezogen auf die bekannte O_2-Menge, gemessen durch

$$\frac{N_{at}}{N_{O_2}} = Q_{at} \frac{\int_0^\infty \chi''_{at}\, dH}{\int_0^\infty \chi''_{O_2}\, dH}$$

Der Eichfaktor Q_{at} wird experimentell bestimmt. Aus dem registrierten ESR-Signal folgt das 1. Moment I (2.3.2.). Aus der eingestrahlten Mikrowellenenergie (2.3.1.) und der Modulationsamplitude (2.3.2.) erhält man dann die für praktische Anwendungen wichtige Formel

$$\frac{N_{at}}{N_{O_2}} = Q_{at} \left(\frac{H_m^{O_2}}{H_m^{at}}\right) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{at}}\right)^{1/2} \frac{\bar{I}_{at}}{\bar{I}_{O_2}} \qquad (9)$$

Das 1. Moment des Signals ist in 1. Näherung leicht [illegible] aus Wendepunktsabstand w (Linienbreite) und Signalhöhe zu bestimmen:

$$I \propto w^2 \cdot h \quad \text{für } H_m \ll w$$
$$I \propto w \cdot h \quad \text{für } H_m \sim w \qquad (10)$$

3. APPARATUR

Für kinetische Untersuchungen ist nicht nur die Menge der in einer Reaktion verbrauchten oder gebildeten Atome entscheidend, sondern auch der Konzentrationsverlauf mit der Zeit. Es reicht deshalb nicht aus, das Gemisch vollständig im Hohlraumresonator der ESR abreagieren zu lassen, wie es in früheren Flammenuntersuchungen[10] geschehen ist. Daher wurde eine Anordnung gewählt, wie sie schematisch in Abb. 5,6 dargestellt ist.

Dem Reaktionsgemisch, das sich in einem Niederdruckbrenner oder einem Strömungssystem befindet, werden Proben mit einer Sonde entnommen, die durch den Hohlraumresonator geführt wird. Der Hohlraumresonator und der Magnet können längs des Sondenrohres verschoben werden, so daß eine Extrapolation der gemessenen Konzentration auf den Ort der Probennahme grundsätzlich möglich ist. Mit dieser Anordnung können die Bedingungen im Reaktionsgefäß (z.B. Druck, Temperatur) unabhängig von der Forderung eines kleinen Druckes (zur Vermeidung überflüssiger Druckverbreitung) in dem Resonator der ESR gewählt werden. Die Proben gelangen dann über eine Glasleitung und ein kontinuierliches Einlaßsystem in die Ionenquelle eines Massenspektrometers (ATLAS CH4)

3.1. REAKTIONSGEFÄSSE

1. Brenner

Für Untersuchungen an Niederdruckflammen (C_2H_2 + O_2, CH_4 + O_2, H_2 + CO_2 + O_2, H_2 + O_2) wurde ein Brenner aus Aluminium mit den Außenmaßen 14 x 2o x 4o cm^3 verwendet (Abb. 5).

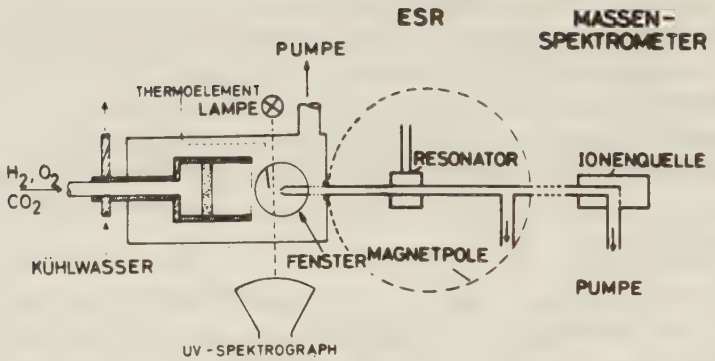


Abb. 5: Niederdruckbrenner

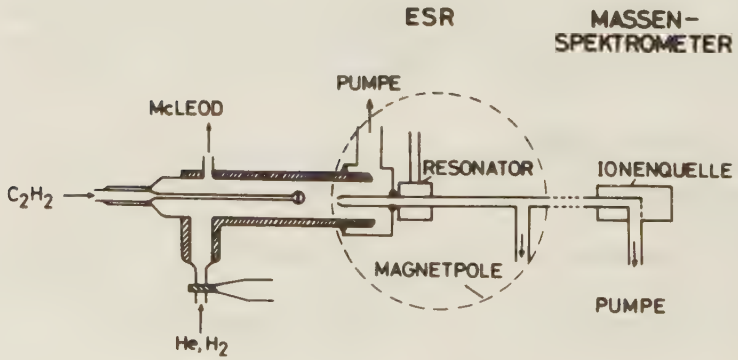


Abb. 6: Strömungssystem

Auf zwei gegenüberliegenden Längsseiten wurden zwei Suprasil-Fenster für optische Messungen (der OH-Radikalkonzentration und der Rotationstemperatur) eingelassen, senkrecht dazu wurden Thermoelement (Pt-PtRh) und Zündspirale durchgeführt. Die Sonde wurde in der Längsachse des Brenners durch die wassergekühlte Deckplatte eingebracht. Der Flammenhalter - eine gesinterte Bronzeplatte mit Wasserkühlung und ein Spaltrohr, 7,5 mmϕ- befand sich auf einem Zylinderrohr, das die Gemisch- und Wasserzufuhr aufnahm. Mit einem Feintrieb wurde der Abstand zwischen feststehender Sonde und Flammenhalter verändert. Das Brennergehäuse konnte zwischen die beiden Scheiben der Wasserkühlung der ESR-Magneten gebracht werden, wodurch sich ein minimaler Abstand zwischen Sondenspitze (=Reaktionsort) und Hohlraumresonator von 24 cm ergab. Mit mehreren Thermoelementen wurde die an den Flammenhalter abgegebene Wärme gemessen. Die Flammengase wurden mit einer großen rotierenden Pumpe (LEYBOLD S36o, HERAEUS E 250) abgesaugt. Die Einstellung der Gasmengen wurde mit geeichten Kapillarströmungsmessern vorgenommen.

2. Strömungssysteme

Für Untersuchungen der Atom-Molekül-Reaktionen wurden die bei WOLFRUM[11] ausführlich beschriebenen Strömungssysteme benutzt (Abb. 6). Für Temperaturen zwischen -30 °C und +300 °C wurde ein doppelwandiges Glassystem verwendet, in dem mit Öl und einem Thermostat die Temperaturen auf ± 0,5 °C genau vorgegeben werden konnte. Die Atome wurden durch eine Mikrowellenentladung in geeigneten Gasen hergestellt, die stets an der gleichen Stelle in das eigentliche Reaktionsgefäß einströmten. Mit einem verschiebbaren Einlaß für die zweite

Reaktionskomponente konnte die Variation der Reaktionszeit erreicht werden. Hier wurde der Abstand zwischen Ort der Probennahme und ESR-Resonator auf 9 cm verkürzt.

Für Hochtemperaturmessungen (200° - 800 °C) wurde ein Quarzsystem verwendet, das durch einen Ofen geheizt wurde. Die Messung der Gastemperatur erfolgte dabei mit einem Pd-Pd-Pt Thermoelement im Innern des Strömungssystems.

2.2. Absaugsonde

Die Absaugsonde bestand aus einem 10 - 11mm starken Quarzrohr, das in einem 2 cm langen runden Kegelstumpf auslief. Je nach Druck im Reaktionsgefäß (0,5-100 Torr) mußte die Spitze so abgeschmirgelt werden, daß ein 0,1 bis 0,4 mm großes Loch mit scharfer Schneide entstand (s. Abb. 7a). Die Öffnung war so geschaffen, daß eine äußerst geringe Berührung der in die Öffnung einströmenden Gase bei hohem Druck stattfand und keine Entmischung der Gase auftrat. Versuche mit anders geformten Eintrittsöffnungen (wie etwa bei [12] beschrieben, Abb. 7b) ergaben stets kleinere Atomkonzentrationen im Hohlraumresonator.

Der Druck in der Sonde betrug 0,05 - 0,5 Torr, war jedoch stets kleiner als 1/10 des Druckes im Reaktionsgefäß, womit Folgereaktionen in der Sonde verlangsamt wurden. Durch diese Expansion und die Abkühlung der Gase auf Zimmertemperatur entsprach die Reaktionszeit im Sondenrohr nur höchstens 1/200 der Reaktionszeit im Reaktionsgefäß. Die

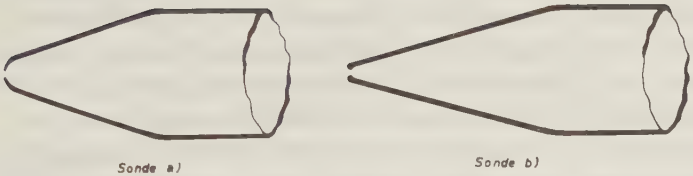


Abb. 7: Form der Absaugsonden

Lineargeschwindigkeit betrug 20 - 50m/sec. Die Sonde wurde vor der Messung nach mehrfachem Spülen mit 5 - 8% HF-Lösung und destilliertem Wasser bei 200 °C getrocknet. (Eine Behandlung mit Borsäure und dgl.[14]) oder das Einbrennen durch elektrische Entladungen[13]) erwies sich als unzweckmäßig.)

Für die Sonde mußte sehr reines Quarz verwendet werden, da die elektrischen Verluste im Quarz die Güte des Hohlraumresonators und damit die Nachweisempfindlichkeit für die Atome stark herabsetzten.

4. MESSUNGEN ZUR METHODE

Aus der vorangegangenen Darstellung der paramagnetischen Resonanz folgt, daß mehrere Parameter bei der Absolutbestimmung von Atomkonzentrationen eingehen. Deshalb werden für praktische Untersuchungen zunächst der Einfluß von Mikrowellenenergie, Sättigung und Modulationsamplitude auf das ESR-Signal bei bekannter Atomkonzentration untersucht und Bedingungen ausgewählt, unter denen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen eingestellter Atomkonzentration und ESR-Signal besteht.

1. Sättigung

Nach Formel (2.9) sollte, bei konstanter Atomkonzentration, $H_m < \frac{1}{2}\omega$, das 1. Moment des Signals I für kleine Mikrowellenenergien P proportional zu $P^{1/2}$ ansteigen, bei $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$, dem Beginn der Sättigung, ein Maximum durchlaufen, und dann wieder abfallen. In Abb. 8 ist diese Messung $I = w.h. \cdot f(P^{1/2})$ für H-Atome, denen etwa 0,5% O_2 zugesetzt wurde, dargestellt. Abb. 8 zeigt dieselbe Kurve für ein Gemisch aus H-Atomen, He und einem Zusatz von 5% O_2.

Man erkennt:

1. Durch Zumischung von paramagnetischen Molekülen (O_2) tritt die Sättigung erst bei höheren eingespeisten Mikrowellenenergien auf.
2. Unterhalb dieser Sättigungsleistung steigt das Signal proportional zu $P^{1/2}$ an, wie es die Theorie fordert.
3. Am Punkte der Sättigung tritt schon eine erhebliche Verbreiterung der Linie ein.

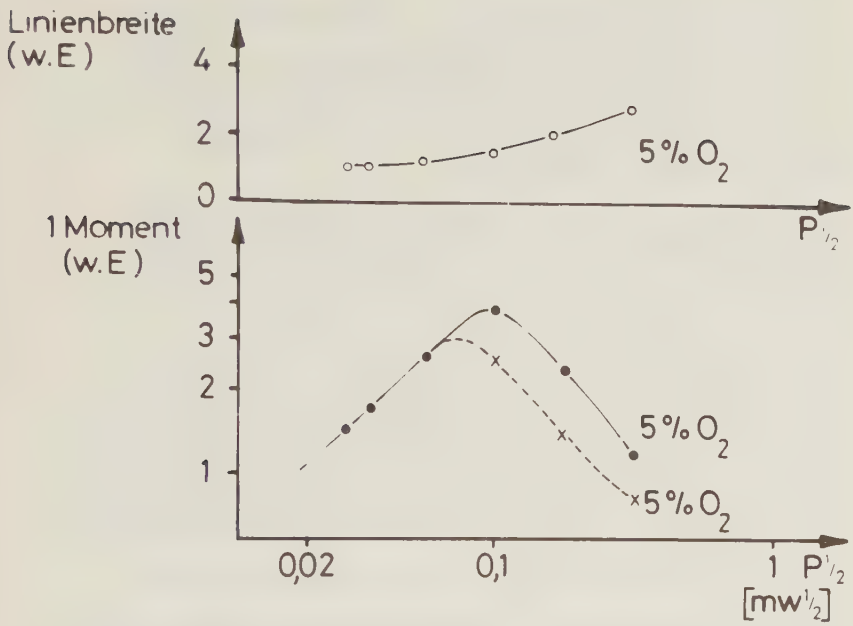


Abb. 8: Sättigung der Wasserstoffatome bei O_2-Zusatz

Für praktische Messungen wurde deshalb die Mikrowellenenergie benutzt, die 10 db unter dem Wert am Maximum - dem Beginn der Sättigung - lagen. Dann ist stets die Formel (2.9) zu benutzen. Die Werte für den Beginn der Sättigung sind für die verschiedenen Atome: H-Atome : 0,15 mW, O-Atome: 10 mW, N-Atome: 10 µW, O_2 100 mW, D-Atome: 0,15 mW

Nach 2.4 lassen sich aus solchen Messungen die Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmen. Für H-Atome, die außer N-Atomen die längsten Relaxationszeiten haben, ergaben sich nach

Abb. 8 (bei 0,5% O_2-Zusatz) die folgenden Werte: $T_1 = 6{,}5 \times 10^{-6}$ sec, $T_2 = 3{,}8 \times 10^{-7}$ sec. Aus der Abb. 8 (5% O_2-Zusatz) folgen $T_2 = 3{,}5 \times 10^{-7}$ sec und $T_1 = 1{,}7 \times 10^{-6}$ sec. Durch Verkleinerung von T_1 und T_2 tritt die Sättigung erst bei größeren H_1-Feldern auf, so daß durch Erhöhung des H_1-Feldes die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden kann.

Dieser Zusatz von O_2 ist jedoch nur erlaubt, wenn der molekulare Sauerstoff nicht in die zu untersuchenden Reaktionen eingreift oder die Reaktionen $H + O_2 \rightarrow OH + O$ und $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$ keine Rolle spielen.

Diese Änderung der Relaxationszeiten, die auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den paramagnetischen Molekülen beruhen, wird man auch bei anderen paramagnetischen Substanzen vermuten. Die genaue Kenntnis der Sättigung ist besonders dann wichtig, wenn paramagnetische Moleküle erst bei der Reaktion entstehen und eine zu hohe Mikrowellenleistung eingespeist worden ist.

Bei der zu untersuchenden Reaktion $H + NO_2$ (siehe 4.3.1) treten bei WESTENBERG und de HAAS[15] Besonderheiten hinsichtlich des H-Atom-Signals auf. Da bei der Reaktion NO entsteht, könnte NO eine eventuell bestehende Sättigung der H-Atome aufheben. Deshalb wurden im Strömungssystem einem Gemisch aus $H + H_2 + He$ verschiedene Mengen NO zugesetzt und das H-Atom-Signal bei einer Mikrowellenenergie von 0,25 mW registriert. Das Ergebnis ist in Abb. 9 gezeigt. Schon Mengen von 0,04 % NO erhöhen das Signal um den Faktor 3, bei 0,5 % um den Faktor 8.
Damit ist gezeigt, daß auch NO als paramagnetisches Molekül die Relaxationszeiten stark herabsetzt.

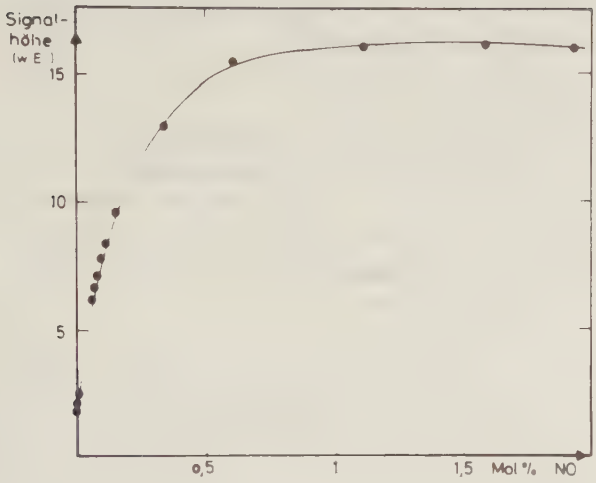


Abb. 9: H-Atom-Signal bei NO-Zusatz

Der kleine Druck von 1 Torr wurde gewählt, damit eine konstante H-Atom-Konzentration bei Zusatz von größeren Mengen (bis ~3 %) NO gewährleistet ist. Die Reaktionen

$$H + NO + M \longrightarrow HNO + M \qquad (A)$$
$$H + NO \longrightarrow H_2 + NO \qquad (B)$$

würden eine Abnahme der H-Atom-Konzentration bewirken. Da die Geschwindigkeitskonstante k_A nicht mit hinreichender Genauigkeit vorlag - es wurden Werte von 0,6 bis $5 \cdot 10^{16}$ $cm^6/Mol^2 sec$ angegeben[16] - wurde diese Reaktion (A) neu gemessen. Dazu wurden im Strömungssystem H-Atome mit einem Übermaß von NO bei verschiedenen Drucken und Temperaturen zur Reaktion

gebracht. Aus dem Abfall der H-Atome mit der Reaktionszeit und der gemessenen NO-Menge wurde k_g bestimmt.

$$-\frac{d[H]}{dt} = k_g [H][NO]$$

$$-\frac{d \ln [H]}{dt} = k_g [NO]$$

Die so bestimmte Konstante k_g der Gesamtreaktion ist als Funktion des Druckes in Abb. 10 aufgetragen.
Da k_g streng proportional zum Druck und die Reaktion H + HNO $\longrightarrow H_2$ + HNO sehr schnell ist[16], folgt $k_A = k_g /2$.
Für k_A ergibt sich bei Zimmertemperatur ein Wert von
$k_A = 7{,}8 \cdot 10^{15}$ cm^6/mol^2 sec.

Mit dieser Geschwindigkeitskonstante k_A folgt, daß bei den Messungen der Einfluß von NO auf die Sättigung der H-Atome (Abb. 9) eine konstante H-Atomkonzentration vorgelegen hat, denn die Änderung der H-Atomkonzentration durch Reaktion A und B kann bei den angewandten Bedingungen höchstens 0,5 % betragen.

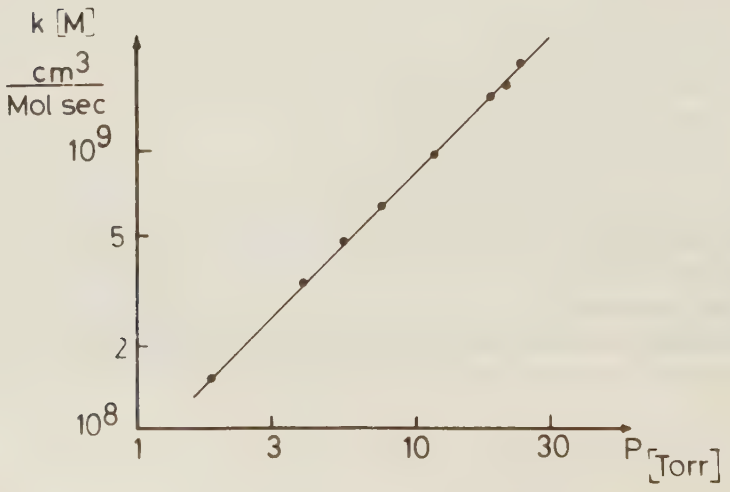


Abb. 10: Druckabhängigkeit der Reaktion H + NO + M

4.2. Modulationsamplitude

Zunächst wurde die Linearität des 100 kHz Verstärkers für die Modulation des statischen Magnetfeldes H_0 mit einer kleinen Induktionsspule im Hohlraumresonator überprüft (Abb. 11). Der Absolutwert wurde kontrolliert durch eine Standardmessung [2] mit $(K\,SO_3)_2\,NO$. Die Übereinstimmung war besser als 5 %.

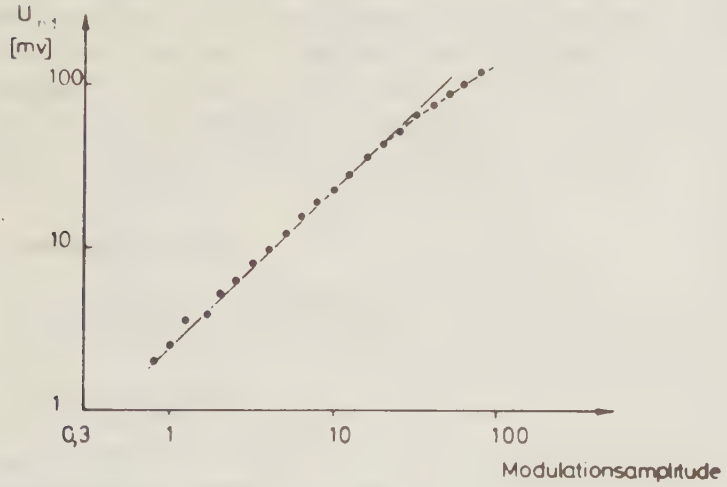


Abb. 11: Linearität des 100 kHz-Verstärkers

Mit der nachgewiesenen Linearität können die optimalen H_m-Werte für die verschiedenen Atome nach (2.9) ins Verhältnis gesetzt werden.

Die optimalen Modulationsamplituden wurden folgendermassen bestimmt: bei konstanter Atomkonzentration und einer

Mikrowellenenergie, die kleiner als der Sättigungswert war, wurden Signalhöhe und Wendepunktsabstand der Linie ($w = \sqrt{3}/$ Halbwertsbreite) in Abhängigkeit von der Modulationsamplitude gemessen. Das erste Moment des Signals wurde nach der Formel (2.10) ausgewertet. Für Wasserstoffatome ist dies in Abb. 12 dargestellt.

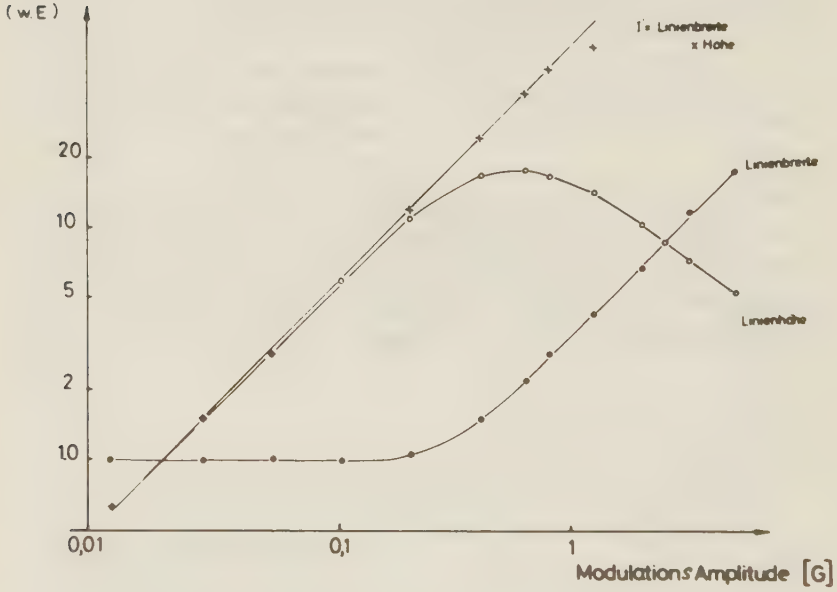


Abb. 12: Abhängigkeit des H-Atom-Signals von der Modulationsamplitude H_m

Es ergibt sich das folgende Bild: 1. Die Signalhöhe steigt zunächst an und durchläuft ein schwach ausgeprägtes Maximum bei der optimalen Modulationsamplitude H_m^{opt}. 2. Die

Linie ist bei diesem $H_m \approx w$ schon um einen Faktor 2 verbreitert. 3. Trotz dieser Linienverbreiterung ist das 1. Moment, das für die spätere Auswertung benötigt wird, streng proportional der angelegten Modulationsamplitude. Diese Proportionalität gilt bis $H_m = 2\, H_m^{opt}$.

Mit der nachgeprüften Linearität des Verstärkers und der strengen Proportionalität von I und H_m können ESR-Signale zwischen zwei Atomsorten eindeutig bezüglich der Modulationsamplitude nach Formel (2.9) korreliert werden. Diese Messungen der optimalen H_m-Werte wurden analog für D, O_2, O vorgenommen. Es ergaben sich die Werte:

H-Atom: H_m^{opt} = 0,63 Gauß; O -Atom: H_m^{opt} = 3,2 Gauß;

D-Atom: H_m^{opt} = 0,63 Gauß; O_2 (F-Linie) = 1,6 Gauß

4.3. Eichfaktoren

Zur Bestimmung der ESR-Empfindlichkeiten der verschiedenen Atome wurden charakteristische Reaktionen verwendet.

1. Wasserstoffatom

Obgleich über die Empfindlichkeit der Wasserstoffatome in der ESR in einer Arbeit von WESTENBERG und DE HAAS[15] durch Titration von H + NO_2 berichtet wurde, erwies sich für genaue H-Atom-Messungen eine erneute Bestimmung als notwendig. Einmal ergaben diese Messungen Titrationskurven – ESR-Signal der H-Atome aufgetragen gegen die zugesetzte NO_2-Menge - die nicht den theoretischen Forderungen einer Geraden entsprachen. Kleine H-Atom-Konzentrationen - also bei großem Verbrauch von NO_2 – ergaben relativ große ESR-Signale. Zum anderen herrschte eine Unsicherheit in der Stöchiometrie von $\Delta NO_2 / \Delta H$ zwischen 1 - 1,5.

Wegen der eventuell aufgetretenen Sättigung (siehe 4.1) setzten wir dem Gemisch H + H_2 + He im Strömungssystem nicht nur NO_2 sondern gleichzeitig 1 % O_2 oder in anderen Experimenten NO zu[17,18].

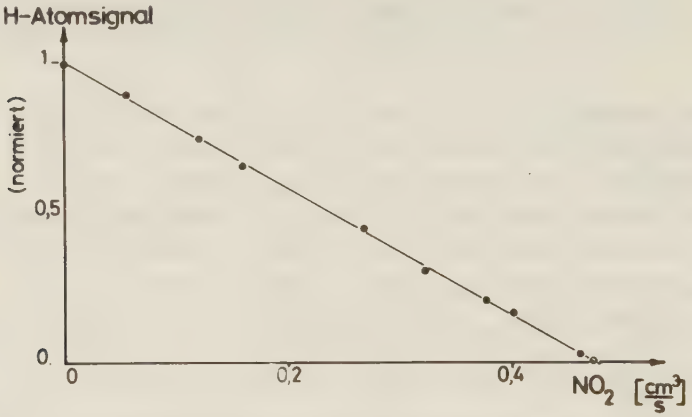


Abb. 13: Titrationskurve für H-Atome mit NO_2

Die so erhaltene Titrationskurve ist in Abb. 13 dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade, die eindeutig den gesamten Verbrauch der H-Atome bei gemessener NO_2-Menge anzeigt. Durch die gleichzeitige Messung mit dem Massenspektrometer kann die Stöchiometrie der Reaktion ($\Delta NO_2/\Delta H$) aus der gebildeten O_2, H_2O und NO-Menge bestimmt werden. Sie ergibt einen Wert von $(\Delta NO_2/\Delta H) = 1{,}49$, entsprechend einem Mechanismus

$$H + NO_2 \longrightarrow NO + OH$$
$$OH + OH \longrightarrow H_2O + O$$
$$O + OH \longrightarrow O_2 + H$$

Das zum Ende der Titrationsreaktion zunehmende NO kann die nach Abb. 9 vorhandene Sättigung des ESR-Signals aufheben und so die abweichende Titrationskurve von WESTENBERG und DE HAAS erklären[15].

Das ESR-Signal der H-Atome ohne NO_2-Zusatz wird dann über (2.10) mit dem O_2-Signal verglichen, das unter identischen Bedingungen (gleicher Gasdruck im Probenrohr) registriert wurde. Daraus ergibt sich

$$Q'_H = 6{,}3 \times 10^{-3}$$

Berechnet man Q_H nach (2.9) durch numerische Integration aus einem ESR-Signal, das bei einer Modulationsamplitude $H_m < H_m^{opt}$ aufgenommen wurde, so erhält man

$$Q_H = 4{,}4 \cdot 10^{-2} \quad ;$$

dieses Q_H weicht nur 25 % vom theoretischen Wert ab[9]. Eine andere Bestimmung des Eichfaktors ist durch Titration der H-Atome mit C_2H_4 möglich. Dazu wird dem Gemisch aus H + H_2 + He eine Menge C_2H_4 zugesetzt, die alle H-Atome verbraucht (gemessen mit ESR). Mit dem Massenspektrometer wird dann die Abnahme der H_2-Menge (die im Strömungssystem als H-Atom vorlag) registriert.

2. <u>D-Atome</u>

Oft wird die Empfindlichkeit der D-Atome gegenüber H-Atomen benötigt[11]. Sie ergibt sich aus der Reaktion von D + H_2. Denn nach dem Reaktionsschema

$$D + H_2 \longrightarrow HD + H$$

$$D + HD \longrightarrow D_2 + H$$

wird für jedes verbrauchte D-Atom ein H-Atom gebildet. Aus der Abnahme der D-Atome und Zunahme der H-Atome (Abb. 14) folgt mit (2.9) und Q_H ein Eichfaktor von

$$Q_D = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$$

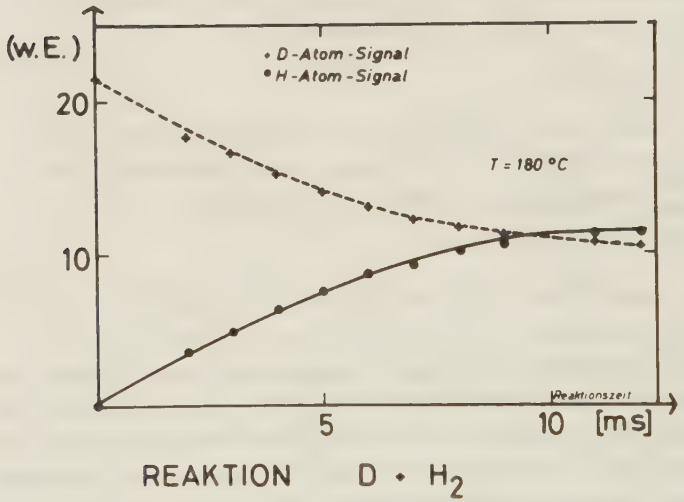


Abb. 14: Titrationskurve für D-Atome mit H_2

Wählt man eine Modulationsamplitude von 0,05 Gauß und einen Druck von 0,1 Torr im Sondenrohr, so ergibt sich für das Verhältnis von Q_D/Q_H der theoretische Wert von 1,5. Das Signal-Rausch-Verhältnis, ein direktes Maß für die Nachweisempfindlichkeit, nimmt dabei jedoch um einen Faktor 3 ab.

3. O-Atome

Der Eichfaktor für O-Atome folgt relativ einfach über die Reaktion

$$N\ (^4S) + NO\ (^2\Pi) \longrightarrow N_2\ (^1\Sigma) + O\ (^3P)$$

Stickstoffmoleküle werden in der Entladung dissoziiert und mit einer genau dosierten Menge NO umgesetzt, die gleich der O-Atom-Konzentration ist. Der Titrationspunkt ist leicht durch das Verschwinden des ESR-Signals festzustellen. Eine Titrationskurve ist in Abb.15 wiedergegeben.

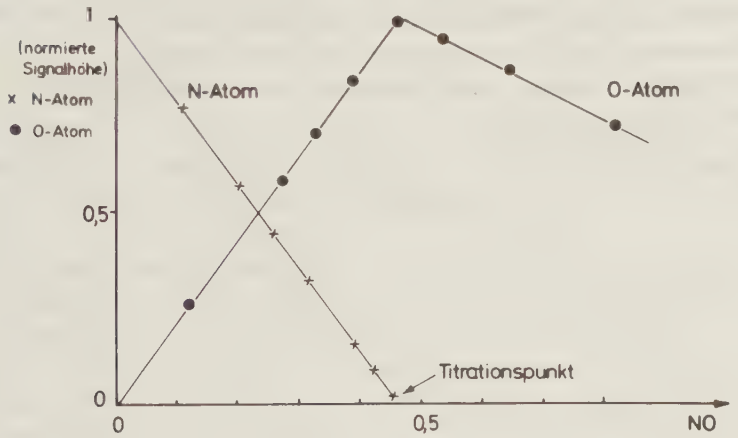


Abb. 15: Titrationskurve der O-Atome mit NO

Die leichte Abnahme der O-Atom-Konzentration mit wachsender NO-Konzentration ist auf die Reaktion (C) zurückzuführen.

$$NO + O + M \longrightarrow NO_2 + M \qquad (C)$$

Der Eichfaktor für O-Atome gegenüber O_2 ergibt sich zu

$$Q_O = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$$

Dabei wurde die Modulationsamplitude so groß gewählt, daß die Feinstruktur, bedingt durch die $^3P_2$ und $^3P_1$ Niveaus, nicht aufgelöst wurde.

Die in diesem Abschnitt 4 angegebenen und später bebenutzten Eichfaktoren wurden bei Bedingungen (Druck, Modulationsamplitude, Energie) bestimmt, die das beste Signal-Rausch-Verhältnis ergaben. Dabei wurde bewußt auf eine hohe Auflösung der ESR-Spektren zugunsten einer hohen Empfindlichkeit verzichtet. Die Genauigkeit der Absolutmessung von Atomkonzentrationen bei erhöhter Nachweisempfindlichkeit wird durch die verwandten Titrationsreaktionen erreicht.

5.1. UNTERSUCHUNG VON NIEDERDRUCKFLAMMEN

Bisher wurden zahlreiche Untersuchen an Flammen[12] ausgeführt, bei denen die stabilen Produkte mit dem Massenspektrometer oder Gaschromatographen und einige Radikale (z.B. OH) über die optische Absorption bestimmt wurden. Direkte Messungen über die Atomkonzentrationen liegen nur für Flammen, die bei Atmosphärendruck brannten[10] und für C_2H_2-O_2-Flammen bei 70 Torr vor.[19] Die Kenntnis der genauen Atomkonzentrationen ermöglicht es, Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen zu messen und gleichzeitig eine Prüfung der bisher vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen vorzunehmen.

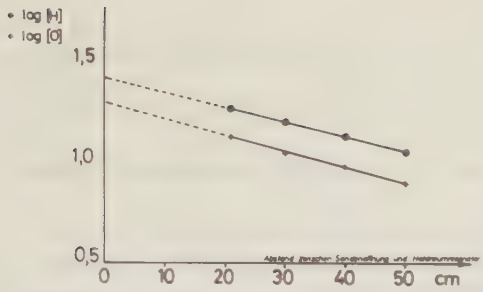
1. Die Reaktion $H + O_2 \longrightarrow OH + O$

Die Reaktion $H + O_2 \longrightarrow OH + O$ kann aus den Konzentrationsprofilen und dem Temperaturverlauf in einer H_2/O_2-Flamme ermittelt werden. Dabei sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Die Gemischzusammensetzung ist so zu wählen, daß die Flamme auch bei Einführung der Sonde in das reagierende Gemisch noch als eindimensional zu behandeln ist.
2. Die Endtemperatur und die Temperaturgradienten müssen möglichst klein sein, damit nur eine geringe Störung der Flamme durch die Sonde eintritt und die Temperatur zuverlässig mit einem Thermoelement und über die Rotationsstruktur des OH-Radikals gemessen werden kann.
3. Die OH-Konzentration muß klein sein. Dann kann die Änderung der H-Atom-Konzentration, bedingt durch die Reaktion $O + OH \longrightarrow O_2 + H$, die in der Absaugsonde abläuft,

gegenüber der ursprünglich in der Flamme entstehenden H-Atom-Konzentration vernachlässigt werden.
Deshalb wurde eine Flamme gewählt mit einer Anfangskonzentration von $x^o_{H_2}$ = 0,75, $x^o_{O_2}$ = 0,25, Druck = 10,6 Torr, Frischgasgeschwindigkeit v_o = 178 cm/sec. Die Flamme wird durch die Sonde praktisch nicht gestört. Das Verhältnis der Sondenfläche zur Brennfläche beträgt 1 : 55 und die Öffnung ist so groß, daß die abgesaugte Gasmenge der Menge entspricht, die in der freien Strömung durch den Querschnitt der Sonde strömen würde. Die maximale Temperatur, bestimmt mit dem Thermoelement und aus der Rotation des OH-Radikals, beträgt 1080 °K. (Der Unterschied der beiden Meßtemperaturen beträgt ± 10 °K).
Die maximale OH-Konzentration, bestimmt über die UV-Absorption bei λ = 3065 Å, ist 0,3 %. Die über Reaktionen von OH entstehenden H-Atome von 0,3 % haben keinen großen Einfluß auf die H-Atom-Konzentration von 23 %. Die H-Atomkonzentration wurde nach 4.2 durch Verschieben des ESR-Resonators und des Magneten längs der Probensonde und der anschließenden Extrapolation auf die Sondenspitze (Abb. 16) gewonnen. Der Abfall der H-Atom-Konzentration in der Absaugsonde, bedingt durch Wandreaktion, erfolgt nach 1. Ordnung.

Die absoluten Konzentrationen, wie sie mit dem Massenspektrometer, der ESR und über UV-Absorption gemessen wurden und die Temperatur sind in Abb. 17 in Abhängigkeit von der Höhe der Absaugsonde über dem Brenner, also von der Reaktionszeit, aufgetragen. Dabei wurden die Empfindlichkeiten der stabilen Produkte im Massenspektrometer geeicht und für die Atome die unter 4.3. gemessenen Eichfaktoren benutzt.



Abfall der H- und O-Atom-Konzentration im Sondenrohr

Abb. 16: Zur Ermittlung der H- und O-Atomkonzentration in Flammen

Die Meßgenauigkeit für die H-Atome - die O-Atomkonzentration ist nicht eingetragen, da sie nur 0,06 % beträgt - - ist etwa $\pm$ 10 %.

Aus diesen Konzentrationsprofilen und dem Temperaturverlauf gewinnt man unter Berücksichtigung der Diffusion und der Thermodiffusion die wahren Konzentrationen und die Molenflüsse der einzelnen Komponenten.

Die Geschwindigkeit der Reaktion $H + O_2$ wird für die Temperaturen 730 ^{o}K bis 1035 ^{o}K bestimmt aus dem Gradienten $-\frac{d[O_2]}{dt}$

Sind die Reaktionen in dieser Zone des Hauptumsatzes:

$$H + O_2 \rightleftarrows OH + O \qquad (1)$$

$$O + H_2 \rightleftarrows OH + H \qquad (2)$$

$$OH + H_2 \rightleftarrows H_2O + O \qquad (3)$$

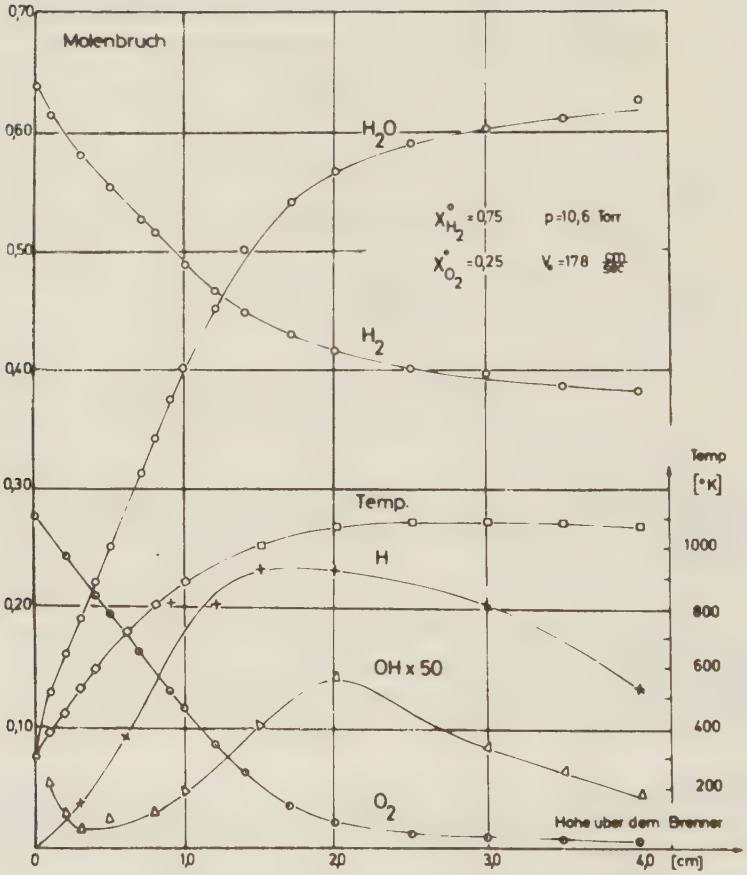


Abb. 17: Konzentrationsprofile und Temperaturverlauf in einer 75 % H_2/ 25 % O_2-Flamme

dann erhält man nach Reaktion (1) und der Rückreaktion (-1) aus

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [H]\cdot[O_2] - k_{-1} [OH]\cdot[O]$$

die Geschwindigkeitskonstante k_1.

Da H-Atome und O_2-Moleküle ein ESR-Signal haben, konnte die Messung von k_1 auch ohne Massenspektrometer allein mit der ESR vorgenommen werden. (unter Verwendung des Eichfaktors Q_H von H-Atomen gegen O_2-Moleküle, 4.3).

Diese Bestimmung von k_1 ist jedoch wegen der geringen Nachweisempfindlichkeit der O_2-Moleküle mit der ESR ungenauer als die Messung mit dem Massenspektrometer. Die gleichzeitige Messung von paramagnetischen Substanzen, insbesondere von Atomen, ist aber für die genaue Untersuchung von Elementarreaktionen von entscheidender Bedeutung (siehe 5.2.)

k_1 wird im Temperaturbereich von 730 °K und 1035 °K ermittelt. Es ergeben sich die Werte in Abb. 18, in Arrheniusform aufgetragen, die durch den Ausdruck $k_1 = 2{,}25 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-16800/RT)$ cm^3/Mol sec repräsentiert werden.

Andere Reaktionen, wie $H + O_2 + M$ sind am Verbrauch der O_2-Moleküle in diesem Reaktionsabschnitt (T = 730 °K - 1035 °K) nicht zu berücksichtigen. Für diese Abschätzung benötigt man jedoch die Geschwindigkeitskonstante der Dreierstoßreaktion

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M \qquad (6)$$

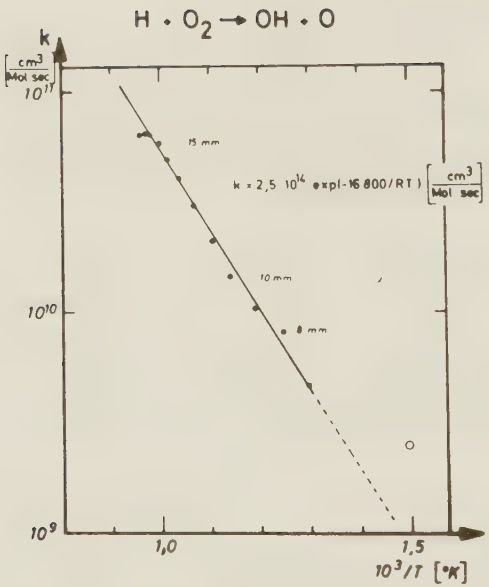


Abb. 18 : Die Geschwindigkeit der Reaktion
$H + O_2 \longrightarrow OH + O$
als Funktion der Temperatur
(Höhe über dem Brenner: 8–17 mm)

In gesonderten Experimenten im isothermen Strömungssystem (3.1) wurde die Reaktion (6) bei einer Temperatur von T = 303 °K untersucht. Daraus ergab sich

$$k_6 = 4{,}8 \cdot 10^{15}\ cm^6/Mol^2 sec.$$

Damit ist die Auswertung für k_1 gerechtfertigt. Für tiefere Temperaturen (T < 650 °K) kann die Reaktion (6) aber entscheidend sein, wie die Abb. 18 zeigt. Denn für Temperaturen kleiner als 650 °K weichen die Werte k_1 von der Arrheniusgeraden ab. Hier wird der O_2 -Verbrauch wesentlich durch Reaktion (6) mitbestimmt.

Die Reaktion $H + O_2 \longrightarrow OH + O$ wurde bisher mit verschiedenen Verfahren (Hochtemperaturflammen, Stoßwellen, Explosionsgrenzen) untersucht. Eine zuverlässige Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit nur einer Methode war jedoch nicht möglich, da der Temperaturbereich klein war. und der Nachweis der H-Atome nur indirekt erfolgte (Isotopenaustausch, OH-Absorption).

Es wurden folgende Werte für die Geschwindigkeitskonstante ermittelt:

$k_1 \left(\frac{cm^3}{Mol\ sec}\right)$	T (^oK)	Ref.
$4{,}2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{16300 \pm 2000}{RT}\right)$	1200-1350	20
$1{,}4 \cdot 10^{12} \exp\left(\pm\ 100\ \%\right)$	1650	21
$1{,}8 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{15000 \pm 1000}{RT}\right)$	1290-1670	22
$6 \cdot 10^{9}$ ($\pm$ 50 %)	813	23
$2 \cdot 10^{2}$ (aus Rückreaktion)	300	24

Die Gesamtheit dieser Werte kann innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen repräsentiert werden durch

$$k = 2{,}2 \cdot 10^{14} \exp(-16500/RT)\ \ cm^3/Molsec$$

Unser direkt bestimmter Wert von

$$k_1 = 2{,}15 \cdot 10^{14} \exp(-16800/RT)\ cm^3/Molsec$$

stimmt mit dem Mittelwert aus den bisher bekannten Messungen sehr gut überein.

2. Die Reaktion $H + CO_2 \longrightarrow CO + OH$

Die Reaktion $H + CO_2 \longrightarrow OH + CO$ ist mit 24 kcal/Mol endotherm. In der wasserstoffreichen H_2/O_2-Flamme (Abb. 17) liegen bei hoher Temperatur große H-Atom-Konzentrationen vor. Deshalb ist zu erwarten, daß bei Zusatz von CO_2 zu einer H_2/O_2-Flamme die Reaktion $H + CO_2 \longrightarrow OH + CO$ mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Deshalb wurden der H_2/O_2-Flamme (5.1.1) ;15 % CO_2 zugemischt (Frischgasgeschwindigkeit v_o = 212 cm/sec) und mit dem Massenspektrometer die Abnahme der CO_2- und die Zunahme der CO-Konzentration gemessen. Die Konzentrationsprofile der anderen Reaktionspartner sind gegenüber 5.1.5 nur dem 15 % CO_2-Zusatz entsprechend verändert. In Abb. 19 sind deshalb nur die CO_2- und CO-Profile eingezeichnet.

Legt man die Reaktion

$$CO_2 + H \longrightarrow CO + OH \qquad (5)$$

zugrunde, dann muß $-\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{d[CO]}{dt}$ sein. Dies ist mit einer Genauigkeit von 10 % erfüllt. Da $\frac{d[CO]}{dt}$ auf Grund der größeren relativen Änderung genauer zu messen ist, wurde für die Auswertung $\frac{d[CO]}{dt}$ verwendet.

Es gilt

(8) $d[CO]/dt = k_5[H][CO_2] - \frac{K[OH][CO]}{k_5[CO_2][H]}$ (K = Gleichgewichtskonst.)

Aus dem CO-Profil gewinnt man $d[CO]/dt$ unter Berücksichtigung der Diffusionsströme. Da die Gleichgewichtskonstante und alle Konzentrationen bekannt sind, läßt sich k_5 nach

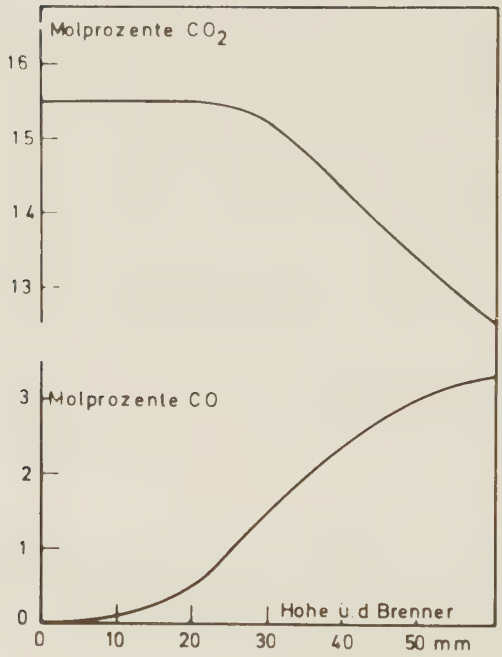


Abb. 19: CO- und CO_2-Profil in einer $H_2/O_2/CO_2$-Flamme

(8) berechnen:

$$k_5 = 1{,}3\ 10^9\ cm^3/mol\ sec \quad T = 1050\ ^oK.$$

Direkte Messungen der Reaktion $H + CO_2 \longrightarrow OH + CO$ wurden vorgenommen bei 1200 - 1350 ^oK ($k = 3 \cdot 10^{15}$ exp (- 33200/RT) cm^3/Molsec[25]) und bei 1072 ^oK[26]) ($k = 9{,}4 \cdot 10^{13}$ exp (-21800/RT). Daraus ergaben sich Absolutwerte für T = 1050 ^oK, die um einen Faktor zwei kleiner[25]) und nach[26]) um einen Faktor zwei größer waren als unser Wert von $k_5 = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm^3/Molsec. Die Rückreaktion (-5) $CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$ wurde von JOST, SCHECKER, WAGNER[27]) ($k_{-5} = 10^{12}$ exp (-4700/RT) cm^3/Molsec) und von EBERIUS[28]) ($k_{-5} = 1{,}2 \cdot 10^{12}$ exp (-3000/RT) cm^3/Molsec) gemessen. Über die Gleichgewichtskonstante folgen daraus Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $CO_2 + H \longrightarrow CO + OH$, von $k = 3{,}7 \cdot 10^9$ und $k = 1{,}4 \cdot 10^9$.

3. C_2H_2-O_2-Flamme

Die Konzentrationsprofile in einer mageren Azetylen-Sauerstoff-Flamme (8 % C_2H_2, 92 % O_2) sind in Abb. 20 dargestellt. Die absoluten Atomkonzentrationen sind nicht sehr genau, da eine sichere Extrapolation - insbesondere der O-Atome - längs des Sondenrohres nicht möglich war. Es ist folgendes zu erkennen:

1. Bis zu einer Höhe von 5 mm über dem Brenner (Reaktionszeit 25 msec., Temperatur 300-500 ^oK) ist nur eine H- und O-Atomkonzentration $< 0{,}2$ Mol % nachzuweisen.
2. In dieser Vorreaktionszone sind größere Mengen von H_2-Molekülen vorhanden.

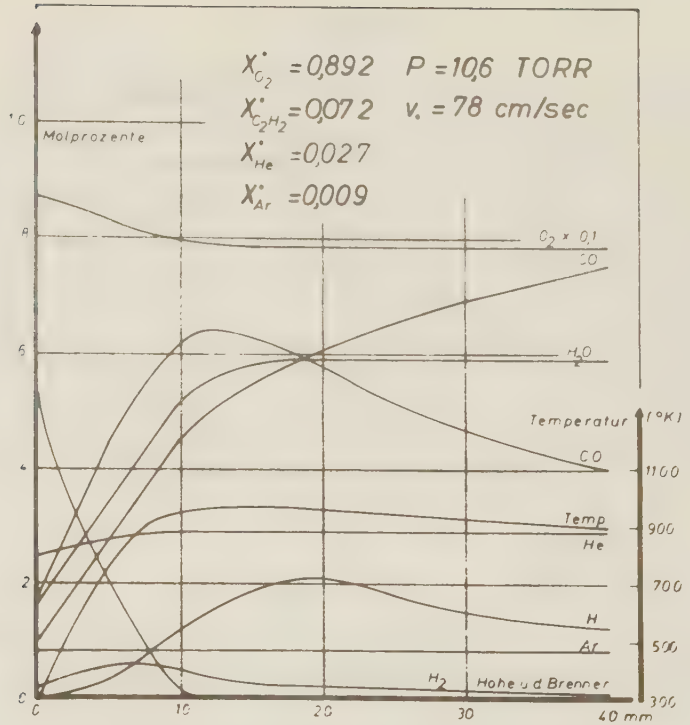


Abb. 20 : Konzentrationsprofile in einer C_2H_2/O_2-Flamme

3. Auch bei tieferen Temperaturen (T = 500 ^{o}K) findet ein Umsatz von Azetylen statt.

Das ist qualitativ mit folgenden Reaktionen zu verstehen:

1. Die in der Hauptreaktionszone entstehenden H-Atome, die in die Vorreaktionszone zurückdiffundieren, rekombinieren am C_2H_2 zu H_2. Diese bei WOLFRUM[11] näher erläuterte Rekombinationsreaktion ist sehr schnell (bei den vorliegenden Temperaturen ist die Geschwindigkeitskonstante $k = 10^{11}$ cm^3/Mol sec). Die bei der Rekombination freiwerdende Reaktionswärme von 51 kcal für ein Mol H-Atome erklärt einen Temperaturanstieg von 120 ^{o} vor der Hauptreaktionszone.

2. Die Reaktion C_2H_2 + OH spielt in der Vorreaktionszone nur eine untergeordnete Rolle[28]. O-Atome dagegen reagieren schnell mit C_2H_2, denn diese Reaktion hat eine Geschwindigkeitskonstante mit hohem Vorfaktor und kleiner Aktivierungsenergie. Die bei dieser Reaktion entstehenden H-Atome rekombinieren am C_2H_2.

2. ATOM-MOLEKÜLREAKTION

Ermittelt man Reaktionsgeschwindigkeiten aus Flammen und Explosionsgrenzen, können Störungen durch Nebenreaktionen nur schwer vermieden werden. In einigen günstigen Fällen wurden die Bedingungen in der Flamme so gewählt, daß das inhomogene Gleichungssystem (Temperaturgradienten, starke Konzentrationsgradienten) zu lösen war. Will man z.B. die Geschwindigkeit der Reaktion $O + H_2 \longrightarrow OH + H$ messen, so erfordert dies (nach 5.1.1) die genaue Bestimmung der Differenz der Konzentrationsgradienten $-\frac{d[H_2]}{dt} + \frac{d[H_2O]}{dt}$ (der Differenz von zwei etwa gleichen Größen). Die dadurch bedingte große Ungenauigkeit geht voll in den Wert der Geschwindigkeitskonstanten ein.

Erfolgversprechender sind deshalb Messungen, bei denen Sauerstoffatome und Wasserstoffmoleküle als Ausgangssubstanzen gewählt werden und im Strömungssystem unter isothermen Bedingungen (hohe Inertgasverdünnung) reagieren (3.1). Dieses Vorgehen schränkt die Anzahl der möglichen Reaktionen ein und erlaubt eine einfache Auswertung im homogenen Reaktionssystem. Druck, Temperatur und Mischungsverhältnisse können beliebig so eingestellt werden, daß optimale Bedingungen zur genauen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen.

Dies wird an den Beispielen $O + H_2 \rightarrow H + OH$ und $O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2$ gezeigt.

1. $O + H_2 \longrightarrow OH + H$

Mit der Anordnung 2. wurden bei einem Überschuß von 5 – 20 Mol % H_2 gegen 0,5 Mol % O-Atome und Drucken von 5 - 15 Torr die Abnahme der O-Atome während der Reaktion durch Verschieben der Einlaßdüse mit der ESR bestimmt und gleichzeitig mit dem Massenspektrometer die stabilen Produkte verfolgt. Mit den vorher bestimmten Empfindlichkeiten für H- und O-Atome (4.3) findet man, daß die absolute Abnahme der O-Atome gleich ist der Zunahme der H-Atome. Dies ist in Abb. 21 für ein Beispiel (T = 373 °K) gezeigt.

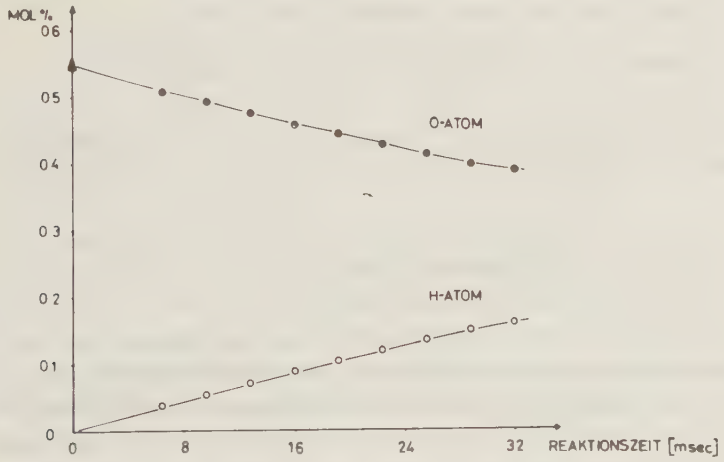


Abb. 21 : Reaktion: $O + H_2 \longrightarrow OH + H$
Änderung der O- und H-Atomkonzentration mit der Reaktionszeit

Die Analysen mit dem Massenspektrometer ergaben, daß auf der Meßstrecke kein Wasser oder andere Produkte als O_2 und H_2 gebildet und abgesaugt wurden. Dadurch war eine empfindliche Prüfung der Massenbilanz möglich; denn dann müssen die eingesetzten Mengen von O (rekombiniert zu 1/2 O_2) und H_2 ohne Reaktion gleich der während der Reaktion entstandenen Mengen O_2 und H_2 (aus Rekombination) sein. Das war im Rahmen der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers (besser als $\pm$ 2 %) für H_2 und O_2 auch während der ganzen Reaktion der Fall. Mit diesen drei Feststellungen

1. $-\frac{d[O]}{dt} = \frac{d[H]}{dt}$

2. keine nachweisbare Wasserbildung usw.

3. Massenbilanz für O_2 und H_2 gut erfüllt ($\pm$ 2 %)

ist nur der schon früher ausführlich diskutierte Mechanismus[29] möglich.

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H \qquad (2)$$

$$O + OH \longrightarrow O_2 + H \qquad (-1)$$

Dabei sind die Messungen mit dem Massenspektrometer zwei wesentliche Konsistenzprüfungen des Reaktionsschemas. Die Auswertung nach der Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktion (2) folgt, da Reaktion (-1), wie man aus diesen Messungen und Literaturwerten schließen kann, unter den hier angewandten Bedingungen sehr viel schneller als Reaktion (2)

ist, nach

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = 2k_2 [O][H_2]$$

Die genaue Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zu einer Abnahme der O-Atome um 20 % sicher über

$$\frac{d \ln [O]}{dt} = 2 k_2 [H_2]$$

vorzunehmen.

Bei sehr kleinem O-Verbrauch - also niedrigen Temperaturen - ist der Anstieg der H-Atome sehr viel empfindlicher zu registrieren als der O-Atomverbrauch. Deshalb wurde hier genauer nach der Formel

$$\frac{d [H]}{dt} \cdot \frac{1}{[O]} = 2 k_2 [H_2]$$

ausgewertet, was erst durch die vorher sorgfältig bestimmten ESR-Empfindlichkeiten der Atome möglich wurde (siehe Abb. 21)

In Abb. 22 sind die bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_2 aufgetragen. Diese Messungen wurden über einen Zeitraum von mehreren Monaten wiederholt. Die Größe der Meßpunkte stellt den Schwankungsbereich der zu verschiedenen Zeiten unter variierten Bedingungen bei einer Temperatur erhaltenen Meßergebnisse dar.

Approximiert man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen durch einen Arrhenius-Ausdruck,

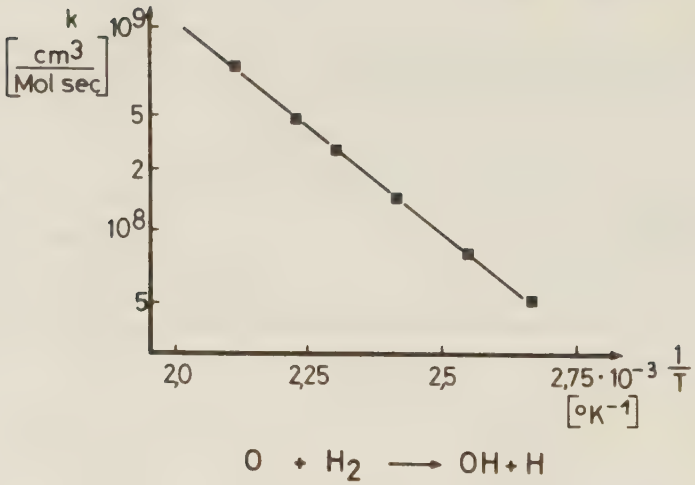


Abb. 22: Arrheniusdarstellung der Reaktion

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H$$

dann ergibt sich für Temperaturen zwischen 373 und 478 ^{o}K

$$k_2 = 1{,}3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{9400}{RT}\right) \quad cm^3/mol\ sec$$

Der Fehler beträgt, bezogen auf die scheinbare Aktivierungsenergie, $\pm$ 0,15 kcal/mol.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit (k) wurde ausgedehnt auf Temperaturen bis 303 °K. Bei diesen niedrigen Temperaturen sind die Konzentrationsverhältnisse und die Strömungsgeschwindigkeit trotz des empfindlichen Nachweises über die H-Atome nicht mehr so zu wählen, daß der Einfluß von Wandreaktionen vollkommen auszuschließen ist. Deshalb wurden diese gemessenen Werte nicht in Abb. 22 eingetragen. Sie zeigen durch den möglichen Einfluß von Wandreaktionen bei niedrigen Temperaturen eine Abweichung nach größeren Werten von k in der Auftragung von log k gegen 1/T.
Aus den Messungen der Knallgasflamme (5.1) gewinnt man einen Wert dieser Reaktion O + H_2 bei 1000 °K, der nur um einen Faktor 2 von dem aus $k = 1{,}3 \cdot 10^{13} \exp(-9400/RT)$ cm^3/Mol sec abweicht.

Da ein Schwingungsquant von OH etwas größer ist als die gemessene scheinbare Aktivierungsenergie, ist anzunehmen, daß das gebildete OH schwingungsmäßig nicht angeregt ist.

Unsere Reaktionsgeschwindigkeiten können sinnvoll nur mit Werten verglichen werden, bei deren Ermittlung O-Atome und H_2-Moleküle als Ausgangssubstanzen verwendet wurden (s.o.). Während WONG und POTTER[30] in einem Rührreaktor ("Stirred Reactor") nur eine geringe Genauigkeit - bedingt durch starke Schwankungen der Empfindlichkeit ihres Massenspektrometers - erreichen konnten ($k = 4{,}3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{10200}{RT}\right)$ cm^3/Mol sec), sind die Ergebnisse von WESTENBERG und DE HAAS[31] ($k = 2{,}35 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{10200}{RT}\right)$ cm^3/Mol sec) sehr viel übersichtlicher und genauer gewonnen. (Strömungssystem, O-Atom-Nachweis mit der ESR).

Für den Temperaturbereich von T = 357 - 400 °K bestimmten sie jedoch Werte, die stärker temperaturabhängig sind, als aus der Aktivierungsenergie und der Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors ($T^{-1/2}$) zu erwarten ist. CLYNE und THRUSH[29] ermittelten für den Temperaturbereich von 491 - 671 °K einen Arrheniusausdruck von $k = 1{,}3 \cdot 10^{13} \exp(-\frac{9400}{RT})$ cm^3/Mol sec, der auch für die neuesten Messungen bei T = 300 °K richtig ist[32].

2. $O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2$

In einer früheren Untersuchung[33] stellten wir fest, daß bei der Reaktion $O + C_2H_2$ Wasserstoffatome entstehen, deren Menge vom $[O]_o / [C_2H_2]_o$-Verhältnis abhängt. Bei einem Verhältnis von $[O]_o : [C_2H_2]_o = 5$ wurde gefunden, daß in der beobachteten Reaktionszeit der Wasserstoff des Azetylens quantitativ in Form von H-Atomen vorliegt. Dieses Ergebnis wurde inzwischen von BROWN und THRUSH bestätigt[34]. Arrington et al[35] stellten keine Abhängigkeit der H-Atomausbeute vom C_2H_2-Überschuß fest. Deshalb bestimmten wir erneut die Verteilung der bei der Reaktion entstehenden Produkte mit der ESR und dem Massenspektrometer. Aus Messungen bei verschiedenen $[C_2H_2]_o : [O]_o$-Verhältnissen lassen sich zwei Bereiche unterscheiden:

1. $[C_2H_2]_o = (0{,}2\text{-}5)[O]_o$

Im gesamten Bereich wurden als Produkte nur CO und H-Atome gefunden. Die gebildete CO-Menge ist gleich der doppelten Menge des umgesetzten C_2H_2.

$$-2\Delta[C_2H_2] = \Delta[CO]$$

und die Abnahme der O-Atom-Konzentration entspricht der Zunahme der H-Atom-Konzentration

$$-\Delta[O] = \Delta[H], \quad \pm 5\ \%$$

2. $$-[C_2H_2]_o = (15 - 100)\,[O]_o$$

Die Analyse mit dem Massenspektrometer ergab für den Fall: p = 2 Torr, T = 303 °K, $[C_2H_2]_o = 7{,}3 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm^3, $[O]_o = 4{,}9 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^3, $[O_2] = 10^{15}$ Moleküle/cm^3 als Hauptreaktionsprodukte CO und Methylazetylen CH_3C_2H. Die gesamte Produktverteilung ist in relativen Konzentrationen, bezogen auf die eingesetzte O-Atom-Konzentration, in der Tabelle wiedergegeben.

C_2H_2	O	CO	CO_2	C_3H_4	C_4H_2	C_4H_4	C_4H
17	1	0,76	0,12	0,53	0,068	0,01	0,04

Aus diesen Ergebnissen läßt sich ein möglicher Mechanismus entwickeln.

Es sei zuerst der Bereich 1 betrachtet. Als 1. Schritt ist die Reaktion

$$O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2 \qquad (9)$$

wahrscheinlich, die mit 45 kcal/Mol exotherm ist, (Bildungsenthalpie ΔH_f (CH_2) = 94 kcal/Mol[36]). H_2O oder

OH können im 1. Schritt nicht gebildet werden, denn dann müßte H_2O und O_2 (aus $O + OH \rightarrow O_2 + H$) mit dem Massenspektrometer gefunden werden. Die Reaktion (9) wird gefolgt von

$$O + CH_2 \longrightarrow CO + 2H; \quad \Delta H = -75 \text{ kcal/Mol} \qquad (10)$$

$$O + CH_2 \longrightarrow HCO + H \quad \Delta H = -104 \text{ kcal/Mol} \qquad (11)$$

$$O + CH_2 \longrightarrow CO + H_2 \quad \Delta H = -178 \text{ kcal/Mol} \qquad (12)$$

Reaktion (12) ist auszuschließen, da sie nicht der gemessenen Stöchiometrie $n = \Delta[O]/\Delta[H] = 1$ entspricht. Entsteht aus der Reaktion (11) HCO, so kann es aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie und der schwachen C-H-Bindung ($\sim$30 kcal/Mol) schnell in H + CO dissoziieren.

Man würde dann die gleiche Stöchiometrie wie aus Reaktion (10) erhalten, so daß keine Unterscheidung möglich ist. Die Reaktion (13)

$$O + HCO \longrightarrow CO_2 + H \qquad (13)$$

ist nicht mit Meßergebnissen ($\Delta[CO] = -2\Delta[C_2H_2]$) verträglich.

Die Meßergebnisse in Bereich 1 lassen sich also zwanglos durch die Reaktionen (9) und (10) beschreiben. Dies wird auch durch Energiebetrachtungen gestützt, selbst bei einer Bildungsenthalpie des CH_2 von 80 kcal/Mol[37].

Für den Bereich 2 erklärt die Folgereaktion

$$CH_2 + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_4 \qquad (14)$$

den Hauptreaktionsablauf.

Bemerkenswert ist die große Menge CO_2, die bei einem Überschuß von C_2H_2 gegenüber O-Atomen gebildet wird. Die CO_2-Bildung ist weder nach (13) noch mit den Reaktionen $CO + O + M \longrightarrow CO_2$, $CO + O \longrightarrow CO_2^*$ zu erklären. Möglich sind Reaktionen von höheren Kohlenwasserstoff-Radikalen mit O_2.

Da sich bei einem Verhältnis von $[C_2H_2]_o : [O]_o = 4\text{-}5$ (Bereich 1) die Folgeschritte der Reaktion (9) einfach übersehen lassen, kann die Geschwindigkeit der Reaktion (9) sicher aus der Abnahme der Sauerstoffatomkonzentration nach

$$-\frac{d \ln[O]}{dt} = 2 k_9 [C_2H_2]$$

vorgenommen werden.

Die Messungen bei Temperaturen zwischen -30 °C und 400 °C sind in Abb. 23 wiedergegeben. Dabei wird durch die Größe der Meßpunkte die Genauigkeit veranschaulicht. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (9) in Abhängigkeit von der Temperatur ist gegeben durch

$$k_9 = 1{,}3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{3000 \pm 100}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{Mol sec.}$$

Die bisher bekannten Messungen der Reaktion (9) bei Zimmertemperatur sind ebenfalls eingetragen(ARRINGTON et al[35], SULLIVAN et al[38], THRUSH et al[34], HEICKLEN[39]).

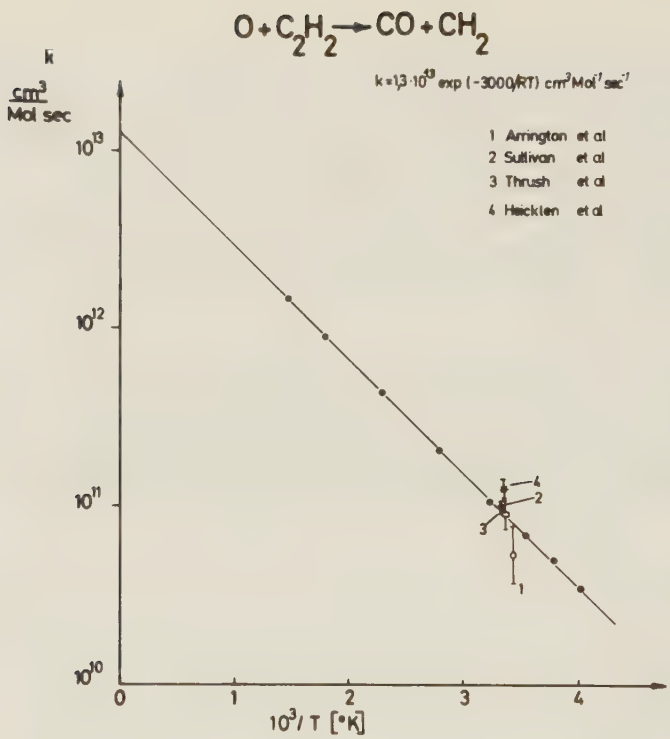


Abb. 23: $O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2$: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Beschreibung des Ablaufs zusammengesetzter chemischer Reaktionen und zum Verständnis chemischer Prozesse ist die genaue Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten erforderlich. Bisher ist es kaum gelungen, diese Größen für Gasreaktionen in die mehrere Teilchen eingehen, auf besser als einen Faktor zwei zu bestimmen, besonders deshalb, weil die Konzentration von aktiven Teilchen nicht mit der erforderlichen Präzision räumlich oder zeitlich aufgelöst gemessen werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit wird anhand einiger Beispiele gezeigt, daß die absolute Konzentration von Atomen in reagierenden Systemen in einem weiten Temperaturbereich mit guter räumlicher Auflösung mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) sehr genau verfolgt werden kann.

Die Größe des ESR-Signals für eine bestimmte Atomkonzentration hängt von Mikrowellenenergie, Modulationsamplitude, Sättigung u. a. ab. Dieser Zusammenhang wurde untersucht und es ergaben sich optimale Bedingungen, bei denen noch Atomkonzentrationen von 10^{11} Teilchen pro cm^3 auf $\pm$ 5 % genau bestimmt werden konnten. Diese hohe Nachweisempfindlichkeit erlaubt die Anwendung von Versuchsbedingungen, bei denen chemische Elementarschritte isoliert gemessen werden können. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß man gleichzeitig den Verbrauch und die Bildung verschiedener Atomarten verfolgen kann.

Als Beispiele für bimolekulare Elementarreaktionen mit hoher Aktivierungsenergie wurde aus Messungen in Flammen bei Temperaturen über 1000° die Geschwindigkeitskonstante

bestimmt von

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \qquad k = 2{,}25 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-16800}{RT}\right) \ cm^3/Mol\ sec$$

und

$$H + CO_2 \longrightarrow CO + OH \qquad k = 1{,}3\ 10^{9}\ cm^3/Mol\ sec \quad \text{bei } T = 1050^{\circ}K$$

In einem isothermen Strömungssystem konnte der Mechanismus der Reaktion von O-Atomen mit C_2H_2 geklärt und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion

$$O + C_2H_2 \longrightarrow CO + CH_2$$

sehr genau zu

$$k = 1{,}3 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{3000}{RT}\right)\ cm^3/Mol\ sec$$

bestimmt werden.

Für

$$O + H_2 \longrightarrow OH + H$$

ergab sich

$$k = 1{,}3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{9400}{RT}\right)\ cm^3/Mol\ sec$$

mit einem Fehler von wenigen Prozent.

Das Verfahren ist auch geignet zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Dreierstoßreaktionen, da der Druck, bei dem die Reaktion abläuft, in einem weiten Bereich

verändert werden kann, ohne daß die Meßgenauigkeit beeinflußt wird. Es ergab sich z. B. für

$$H + O_2 + Ar \longrightarrow HO_2 + Ar$$

$$k = 5 \cdot 10^{15} \frac{cm^6}{Mol^3 \, sec} \qquad \text{bei} \quad T = 303 \; ^\circ K$$

und für

$$H + NO + He \longrightarrow HNO + He$$

$$k = 10^{16} \; cm^6 \; / \; Mol^2 sec \qquad \text{bei} \; T = 303 \; ^\circ K$$

Diese Beispiele zeigen, daß bei geeigneter Anwendung der ESR zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Elementarreaktionen eine Genauigkeit zu erzielen ist, die in vielen Fällen um nahezu eine Größenordnung besser ist, als bei bisher gebräuchlichen Verfahren.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G.E. PAKE, Paramagnetic Resonance W.A. Benjamin, Inc. New York (1962), p.8

2. D.J.E. INGRAM Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance Butterworths London (1958) p. 28
Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butterworths, London (1967), p. 70, 342

3. L.A. BLJUMENFELD, W.W. WOJEWODSKI, A.G. SEMJONOW Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, p. 13, 20

4. S. KRONGELB, M.W.P. STRANDBERG J. Chem. Phys. 31, 1196 (1959)

5. K. HALBACH Phys. Rev. 119, 1230 (1960)

6. A. ABRAGAM The Principles of Nuclear Magnetism Clarendon Press, Oxford (1962) p. 97

7. O. HAWORTH, R.E. RICHARDS Progress in NMR Spectroscopy Pergamon New York (1966) Vol 1, p. 1

8. G.E. PAKE Ref. 1, p. 29, 34

9. A.A. WESTENBERG, N. DE HAAS J. Chem. Phys. 40, 3087 (1964)

10. V.P. BALAKHIN, Yu.M. GERSHENZON, V.N. KONDRAT'EV Doklady Akad. Nauk SSSR, 154, 883 (1964)

A.B. NALBANYAN Doklady Akad. Nauk SSSR, 154, 1142 (1964)
Doklady Akad. Nauk SSSR 172, 375 (1967)

	W.W. AZATYAN A.B. NALBANYAN E.N. SARKISYAN	Doklady Akad. Nauk SSSR, 158, 179 (1964)
11.	J. WOLFRUM	Dissertation Göttingen 1968
12.	R.M. FRISTROM A.A. WESTENBERG	Flame Structure Mc Graw-Hill, New York (1965), p. 197
13.	F. KAUFMAN	in Progress in Reaction Kinetics, Pergamon, New York (1961) Vol 1, p. 1
14.	J.C. GREAVES I.W. LINNET	Trans. Faraday Soc. 55, 1346 (1959)
15.	A.A. WESTENBERG N. DE HAAS	J. Chem. Phys. 43, 1550 (1965)
16.	D.B. HARTLEY B.A. THRUSH	Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 297, 520 (1967)
17.	K. HOYERMANN H.Gg. WAGNER J. WOLFRUM	Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 71, 599 (1967)
18.	K. HOYERMANN J. WOLFRUM	"New Experimental Techniques in Propulsion and Emergetics Problems 30th Panel Meeting AGARD München, 1967
19.	A.A. WESTENBERG R.M. FRISTROM	Tenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh (1965) p. 473
20.	C.P. FENIMORE G.W. JONES	J. Phys. Chem. 63, 1154 (1959)
21.	G.L. SCHOTT J.L. KINSEY	J. Chem. Phys. 29, 1177 (1958)

22. D. GUTMAN, G.L. SCHOTT — J. Chem. Phys. 46, 4576 (1967)
23. R.R. BALDWIN, D.W. COWE — Trans. Faraday Soc. 58, 1768 (1962)
24. F. KAUFMAN, F.P. DEL GRECO — Ninth Symposium (International) on Combustion, Academic Press, New York (1963) p. 659
25. C.P. FENIMORE, G.W. JONES — J. Phys. Chem. 62, 1578 (1958)
26. G. DIXON-LEWIS, M.M. SUTTON, A. WILLIAMS — J. Chem. Soc. 1965, 5724
27. W. JOST, H.G. SCHECKER, H.Gg. WAGNER — Z. Physik. Chem. NF 45, 47 (1965)
28. H. EBERIUS — Diplomarbeit Göttingen 1965
29. M.A.A. CLYNE, B.A. THRUSH — Proc. Roy. Soc. (London Ser. A 275, 544 (1963)
30. E.L. WONG, A.E. POTTER — J. Chem. Phys. 39, 2211 (1963)
31. A.A. WESTENBERG, N. DE HAAS — J. Chem. Phys. 46, 490 (1967); J. Chem. Phys. 47, 4241(1967)
32. B.A. THRUSH — private Mitteilung (1968)
33. K. HOYERMANN, H.Gg. WAGNER, J. WOLFRUM — Z. Physik. Chem. NF 55, 72 (1967)
34. J.M. BROWN, B.A. THRUSH — Trans. Faraday Soc. 63, 630 (1967)

35. C.A. ARRINGTON, W. BRENNEN, G.P. GLASS, J.V. MICHAEL, H. NIKI — J. Chem. Phys. 43, 525 (1965)

36. V.H. DIBELER, M. KRAUS, R.M. REESE, F.N. HARLLEE — J. Chem. Phys. 42, 3791 (1965)

37. H.M. FREY — Progress in Reaction Kinetics 2, 131 (1964)

W.B. DE MORE, S.W. BENSON — Adv. Photochem. 2, 219 (1964)

38. J.O. SULLIVAN, P. WARNECK — J. Phys. Chem. 69, 1749 (1965)

39. D. SAUNDERS, J. HEICKLEN — J. Phys. Chem. 70, 1950 (1966)

LEBENSLAUF

Am 30. September 1938 wurde ich, Karlheinz Hoyermann, als Sohn des Stellmachermeisters Karl Hoyermann und seiner Ehefrau Grete, geb. Bösch, in Tarmstedt, Kreis Bremervörde geboren. Von Herbst 1944 bis April 1949 besuchte ich dort die Volksschule, anschließend die Mittelschule in Zeven. Im August 1952 wurde ich in das Gymnasium an der Hamburger Straße in Bremen aufgenommen, das ich im März 1958 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit Mai 1958 bin ich an der Georg-August-Universität in Göttingen immatrikuliert. Hier legte ich im Mai 1961 das Diplomvorexamen in Physik ab. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dres h. c. W. Jost und Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner im Institut für Physikalische Chemie eine Diplomarbeit über infrarotspektroskopische Untersuchungen an Niederdruckflammen an. Das Diplomhauptexamen bestand ich im November 1964. Hiernach setzte ich meine Arbeiten über Niederdruckflammen und Elementarreaktionen im gleichen Institut fort, wobei die vorliegende Dissertation entstand.

Bönecke - Druck - Clausthal-Zellerfeld Postfach 29